(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-63171 (P2000-63171A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ		テーマコート゚(参考)
C 0 4 B	35/053	C 0 4 B	35/04 A	4G030
C 2 3 C	14/24	C 2 3 C	14/24 E	4K029
H 0 1 J	11/02	H 0 1 J	11/02 B	5 C O 4 O

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特顯平10-226646	(71)出顧人 000006264
		三菱マテリアル株式会社
(22)出顧日	平成10年8月11日(1998.8.11)	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
		(72)発明者 竹之内 武義
		埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱
		マテリアル株式会社総合研究所内
		(72)発明者 近江園 仁
		埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱
		マテリアル株式会社総合研究所内
		(74)代理人 100107755
		弁理士 町野 毅
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶Mg O蒸着材

(57)【要約】

【課題】 電子ビーム蒸着法にて蒸着しても、スプラッシュが殆ど発生せずかつ成膜されるMgO膜の厚さを略均一に形成できる。

【解決手段】 本発明の多結晶Mg O蒸着材はMg O純度99.90%以上、特に、カーポン量が30ppm以下であり、かつ相対密度が98%以上の多結晶Mg Oの焼結体ペレットからなる。更に多結晶Mg Oの焼結体ペレットに含まれる。Si 及びAIの不純物がそれぞれ元素濃度で150ppm以下、Caの不純物が元素濃度で50ppm以下、Cr、V及びNiの不純物がそれぞれ元素濃度で10ppm以下、Na 及びKの不純物がそれぞれ元素濃度で20ppm以下、Zrの不純物が元素濃度で150ppm以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mg O純度99.90%以上でカーボン 量が30ppm以下であり、かつ相対密度が98%以上 の多結晶Mg Oの焼結体ペレットからなる多結晶Mg O 蒸着材。

【請求項2】 多結晶MgOの焼結体ペレットに含まれる、Si及びAIの不純物がそれぞれ元素濃度で150 ppm以下であり、Caの不純物が元素濃度で200 ppm以下であり、Feの不純物が元素濃度で50 ppm以下であり、Cr、V及びNiの不純物がそれぞれ元素濃度で10 ppm以下であり、Na及びKの不純物がそれぞれ元素濃度で20 ppm以下であり、Zrの不純物濃度で150 ppm以下である請求項1記載の多結晶MgO蒸着材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、AC型のプラズマディスプレイパネルのMgO膜の成膜に適した多結晶MgO蒸着材に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、液晶(Liquid Crystal Display: LCD)をはじめとして、各種の平面ディスプレイの研究開発と実用化はめざましく、その生産も急増している。カラープラズマディスプレイパネル(PDP)についても、その開発と実用化の動きが最近活発になっている。PDPは大型化し易く、ハイビジョン用の大画面壁掛けテレビの最短距離にあり、既に対角40インチクラスのPDPの試作が進められている。PDPは、電極構造の点で金属電極がガラス誘電体材料で覆われるAC型と、放電空間に金属電極が露出しているDC型とに分類される。

【〇〇〇3】このAC型PDPの開発の当初は、ガラス 誘電体層が放電空間に露出していたため、直接放電にさらされ、イオン衝撃のスパッタリングにより誘電体層の 表面が変化して放電開始電圧が上昇していた。そのため、高い昇華熱を持つ種々の酸化物をこの誘電体層の保 護膜とする試みがなされた。この保護膜は直接放電用の ガスと接しているために重要な役割を担っている。即ち、保護膜に求められる特性は、低い放電電圧、放電時の耐スパッタリング性、速い放電の応答性、及び絶縁性である。これらの条件を満たす材料として、MgOが保 護膜に用いられる。このMgOからなる保護膜は、誘電体層の表面を放電時のスパッタリングから守り、PDPの長寿命化に重要な働きをしている。

【0004】現在、AC型PDPの上記保護膜として、単結晶MgOの破砕品を蒸着材とする電子ビーム蒸着法により成膜されたMgO膜が知られている。この電子ビーム蒸着法によるMgO膜は1000オングストローム/分以上の高速で成膜することができる。また成膜されたMgO膜の結晶方位は(111)面に配向した膜が最

も低い維持電圧で駆動でき、更に膜中に存在する(111)面の量が増えるほど二次電子の放出比は増大し、駆動電圧も減少すると目われている。なお上記単結晶Mgのの破砕品は純度が98%以上のMgOクリンカや軽焼MgO(1000℃以下で焼結されたMgO)を電気炉(アーク炉)で溶融することにより、即ち電融によりインゴットとした後、このインゴットから単結晶部を破砕して取出すことにより製造される。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の単 結晶MgOの破砕品を蒸着材として用いた電子ピーム蒸 着法では、単結晶MgOがカーポン電極棒によるアーク 溶融で製造するため、単結晶中のカーボン量は100p pm以上存在し、電子ピームで蒸着した膜中にもかなり のカーボン量が存在する。カーボンがMgO膜中にかな り存在するとプラズマ放電時、膜表面層近傍に存在する 電荷を膜中に取り込み易く(トラップし易く)電子の衝 突頻度が低下し、ついては2次電子の放出係数が下がる ため、放電電圧を高くしなければならない問題があっ た。また蒸着材に局所的に高エネルギーを与えるため、 微粉の蒸着材の飛散(スプラッシュ)が発生し、蒸着効 率が低下する不具合があった。このスプラッシュの発生 の防止には蒸着材の大型化が有効であると考えられてい るが、単結晶MgOはその製造過程として、電気溶融後 かなり長時間自然放置する状態を経て、大型インゴット を冷却し、更にそのインゴットから単結晶部分を破砕し て取り出し、整粒する工程がある。その際、フレッシュ な破砕面は活性度が高く、大気中の水分や炭酸ガスが長 時間にわたって付着するため、蒸着前の脱気工程で、こ れらの付着した水分、炭酸ガスがかなり放出されるた め、脱気にかなりの時間を要し、生産性を向上する上で 問題視されている。その粉砕品では現行の粒径1~5m mより大きな粒子を、歩留り良く安定して確保すること が困難であった。また上記従来の単結晶Mg〇の破砕品 を蒸着材として用いた電子ビーム蒸着法では、大面積の ガラス誘電体層に対してMgO膜を均一に成膜すること が難しく、膜厚分布に問題があった。この結果、MgO 膜を成膜したガラス誘電体層をPDPに組み込んだ場合 に、電気的特性、例えば放電開始電圧や維持電圧が、高 くなったり或いは変化したりする問題点があった。

【0006】一方、MgOクリンカや軽焼MgOは、海水から得られるMgCI2を原料としていることが多く、このMgCI2には比較的多くのCa、Si、Fe等の不純物が含まれるため、これらの不純物が単結晶MgO中に残留する。また単結晶MgOの製造過程におけるインゴットでは、このインゴットの中心から表面部に向かって連続的に不純物量が増加しており、このため単結晶部の取り出し方によって製品の純度が極めて容易に変動してしまい、単結晶MgOの純度の安定性や信頼性を欠く問題点があった。

【〇〇〇7】これらの点を解消するために単結晶Mg〇 に代えて多結晶MgOを用いる方法も考えられる。しか し種々の焼結助剤の添加により緻密化した高密度の多結 晶MgOでは、組織的に結晶粒界に欠陥が存在する問題 点があり、また純度を高くすると密度が低くなる問題点 があった。一方、欠陥のほとんどない原子間結合エネル ギーの高い構造体は、蒸着に際して電子ビームを照射す る時、かなり高エネルギーの電子が衝突しないと結合を 振り切ってMgやOの原子は飛び出しにくく、飛び出し 量が少ないため、成膜速度を速くするには電子ビームの パワーを上げるなり、限界があった。この結果、これら の多結晶MgO蒸着材を用いて電子ビーム蒸着法にてガ ラス誘電体層にMgΟ膜を成膜すると結晶方位(11 1) 面への配向量が減少し、このガラス誘電体層をPD Pに組込んだときの電気特性が低下するため、多結晶M gOを蒸着材として使用できなかった。

【0008】本発明の目的は、電子ビーム蒸着法にて蒸着しても、スプラッシュを発生させずに高速でかつ均一に成膜できる多結晶MgO蒸着材を提供することにある。本発明の別の目的は、成膜されたMgO膜の膜特性を向上できる多結晶MgO蒸着材を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、MgO純度が99.90%以上でカーボン量が30ppm以下であり、かつ相対密度が98%以上の多結晶MgO焼結体ペレットからなる多結晶MgO蒸着材である。この請求項1に記載された多結晶MgO蒸着材では、高純度かつ高密度の多結晶MgO蒸着材を用いてAC型PDP等のMgO膜を成膜すると、スプラッシュが極めて少なく高速で安定した成膜ができる。また膜厚分布を向上できるので、略均一な膜質を有するMgO膜を得ることができる。

【0010】請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、更に、多結晶MgOの焼結体ペレットに含まれる、Si及びAIの不純物がそれぞれ元素濃度で150ppm以下であり、Caの不純物が元素濃度で200ppm以下であり、Cr、V及びNiの不純物がそれぞれ元素濃度で10ppm以下であり、Na及びKの不純物がそれぞれ元素濃度で20ppm以下であり、Zrの不純物濃度150ppm以下であることを特徴とする。この簡求項2に記載された多結晶MgO蒸着材では、成膜されたMgO膜に含まれる不純物が極めて少なくなるので、このMgO膜の膜特性は向上する。

[0011]

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を詳しく 説明する。本発明の多結晶MgO蒸着材はMgO純度が 99.90%以上、特に、カーポン量が30ppm以下 であり、かつ相対密度が98%以上の多結晶MgOの焼 結体ペレットからなる多結晶MgO蒸着材。

【OO12】多結晶MgOの焼結体ペレットに含まれる 不純物(Si、Al、Ca、Fe、Cr、V、Ni、N a、K、C、及びZr)の含有量は合計で850ppm 以下あることが好ましい。また上記不純物の個別的な含 有量は、Si及びAIの不純物がそれぞれ元素濃度で1 50ppm以下であり、Caの不純物が元素濃度で20 Oppm以下であり、Feの不純物が元素濃度で50p pm以下であり、Cr、V及びNiの不純物がそれぞれ 元素濃度で10ppm以下であり、Na及びKの不純物 がそれぞれ元素濃度で20ppm以下であり、Zrの不 純物が元素濃度で150ppm以下であることが好まし い。上記各不純物が元素濃度で上記値を越えると、Mg O蒸着材を電子ビーム蒸着法で成膜したガラス基板をパ ネルに組み込んだときに、膜質にばらつきが生じるため に、電気的特性、例えば駆動電圧が高くなったり或いは 不安定になったりする不具合がある

[0013]

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を挙げて、 本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を 越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

<実施例1>先ずMgO粉末(岩谷化学社製MJ-3 O、純度99.9%、平均粒径0.3μm)に対し、バ インダとしてポリエチレングリコール(三洋化成社製P EG-200)を1重量%添加し、エタノールを分散媒 とするスラリーを濃度72重量%(粘度400cps) に調整した。次いでこのスラリーをボールミル(直径1 Ommの樹脂製ポール使用)にて20時間湿式混合した 後、スプレードライヤにて噴霧乾燥して平均粒径80μ mの造粒粉末を得た。噴霧乾燥の条件はアトマイザ(高 速回転円盤)の回転速度を10000rpmに設定し、 加熱ガスの入口及び出口温度をそれぞれ100℃及び6 O℃に設定した。次に得られた造粒粉末をCIP成形装 置の薄肉円筒状容器(内径155mm、高さ8mm)に 充填し、1500Kg/cm²でCIP成形した。更に この成形体を二段階燒結した、即ち電気炉に入れ、大気 中1300℃で2時間-次燒結した後、1650℃で2[°] 時間二次燒結した。一次燒結から二次燒結への昇温速度 は30℃/時間であり、二次焼結終了後の降温速度は5 0℃/時間であった。この燒結体の円盤を実施例1とし

【0014】〈実施例2〉実施例1と同様に調整したスラリーを実施例1と同一のボールを使用したボールミルにて24時間湿式混合した後、スプレードライヤにて噴霧乾燥して平均粒径200 μ mの造粒粉末を得た。この造粒粉末を一軸プレス装置の型(内径6mm、深さ3mm)に充填し、1000Kg χ cm²で一軸プレス成形した。上記以外は実施例1と同様に製造した。この烧結体ペレットを実施例2とした。

【0015】〈実施例3〉実施例1と同様に調整したスラリーを実施例1と同一のボールを使用したボールミルにて24時間湿式混合した後、スプレードライヤにて噴霧乾燥して平均粒径150μmの造粒粉末を得た。この造粒粉末をCIP成形装置の薄肉円筒状容器(内径155mm、高さ8mm)に充填し、1500Kg/cm²でCIP成形した。上記以外は実施例1と同様に製造した。この焼結体の円板を実施例3とした。

く実施例4>実施例1と同様に調整したスラリーを撹拌ミル(直径2mmのZrO2製ポール使用)にて1時間湿式混合した後、スプレードライヤにて噴霧乾燥して平均粒径 200μ mの造粒粉末を得た。この造粒粉末を一軸プレス装置の型(内径6mm、深さ3mm)に充填し、1000Kg/ cm^2 で一軸プレス成形した。上記以外は実施例1と同様に製造した。この焼結体ペレットを実施例4とした。

【0016】〈実施例5〉実施例1と同様に調整したスラリーを実施例5と同一のボールを使用した撹拌ミルにて1時間湿式混合した後、スプレードライヤにて噴霧乾燥して平均粒径150 μ mの造粒粉末を得た。この造粒粉末を一軸プレス装置の型(内径6 μ mm深さ3 μ m)に充填し、1000 μ mので一軸プレス成形した。上記以外は実施例1と同様に製造した。この燒結体ペレットを実施例5とした。

【0017】<比較例1>実施例1と同様に調整したスラリーを実施例1と同一のボールを使用したボールミルにて48時間湿式混合した後、スプレードライヤにて噴霧乾燥して平均粒径70μmの造粒粉末を得た。次に得

られた造粒粉末をCIP成形装置の薄肉円筒状容器(内径 155mm、高さ8mm)に充填し、1500Kg/cm²でCIP成形した。更にこの成形体を電気炉に入れ、大気中1650℃で3時間焼結した。この焼結体の円板を比較例1とした。

く比較例 2 > 実施例 1 と同様に調整したスラリーを撹拌 ミル(直径 3 mmの 2 r 0 2 製ポール使用)にて 8 時間 湿式混合した後、スプレードライヤにて平均粒径 4 0 μ mの造粒粉末を一軸プレス装置の型(内径 6 mm、深さ 3 mm)に充填し、 1 0 0 0 K g ℓ c m^2 で一軸プレス 成形した。烧結は比較例 1 と同様に行った。この烧結体 ペレットを比較例 2 とした。

< 比較例3>市販の電融により製造された単結晶MgO (純度99.3%)の破砕品を比較例3とした。この破砕品の直径は3~5mmであった。

【0018】 <比較試験と評価>

(a) 相対密度測定

実施例1~5及び比較例1~3で得られた燒結体の円板、ペレット及び破砕品の純度、相対密度をそれぞれ測定した。これらの結果を表1に示す。なお、純度は不純物の分析値より算出し、相対密度はトルエン中、アルキメデス法で測定した。また表1には実施例1~5及び比較例1~3の燒結体の円板及びペレットの製造条件、即ちスラリーの混合処理、造粒粉末の平均粒径及び成形体の燒結条件を記載した

【0019】 【表1】

			MgO競結体				
	混合処理			造粒粉末			
	ミル種類	ボール怪	据合特值	平均粒径	焼結条件	純度	相对密度
		(mm)	(時間)	(µm)		(%)	(%)
実施例1	ボール	5	20	80	二段烷結	99.9	99.6
実施例2	ボール	6	24	200	二段焼結	99.9	99.5
実施例 3	ボール	5	24	150	二段焼結	99.9	99.7
実施例 4	撹拌	2	1	200	二段焼結	99.9	99.8
実施例 5	撹拌	2	1	150	二段焼結	99.9	99.9
比較例1	ボール	5	48	70	一段旋結 1650℃×3時間	99.2	97.0
比較例2	搅拌	3	8	40	一級統結 1650℃×3時間	98.8	96.4
比較例3	市販電影	なにより多	造された	単結晶M	g0の破砕品	99.3	_

【0020】表 1から明らかな様に、実施例 1~5では 製造工程での不純物の混入はなく、Mg O焼結体の純度 は出発原料のMg O粉末に相応して全て99.90%以 上であり、相対密度は99%以上まで緻密化した。一 方、比較例2では、ボールミルや撹拌ミルで混合する時間やメディア径が不適切なために、製造工程で不純物が 混入した。更に実施例 1、3と比較例 1、2から、相対 密度に関して二段階**烧結の方が一段階**焼結より好ましい ことが判った。

【0021】(b)不純物の分析

実施例3の焼結体と比較例2の焼結体及び比較例3の単結晶MgOの破砕品とに含まれる不純物を、原子吸光及びICP(誘導結合形プラズマ分析法、Inductively Coupled Plasma emiss

ion spectrochemical analy sis) によりそれぞれ分析した。その結果を表2に示す。

【0022】 【表2】

	不純物(ppm)										
	Si	Al	Ca	Fe	Cr	v	Ni	Na	K	С	Zr
実施例3	18	15	22	24	7	8	8	0.4	1.0	25	5
比較例2	20	17	80	25	7	8	8	0.5	1.1	29	800
比較例3	80	90	390	241	20	30	10	0.4	0.8	100	30

【0023】表2から明らかな様に、実施例3では不純物の濃度が25ppm未満であったのに対し、比較例2ではZr以外の不純物の濃度が30ppm以下であったが、不純物Zrの濃度がかなり高い800ppmを示した。また比較例3では不純物Caの濃度が390ppmと極めて高い値を示した。これは、比較例3の原料中にAI、Ca、Feが多量に含まれており、特にCaが多量に含まれているためである。

【0024】(c)成膜したMgO膜の特性試験及びその放電性試験

実施例2、4及び5の焼結体ペレットと、比較例2の焼結体ペレット、比較例3の単結晶MgOの破砕品とに、電子ピーム蒸着法によりガラス基板に成膜して5種類のTEG(Test Element Group)基板を作製した。TEG基板は、厚さ3mmのガラス基板(コーニング#7059ガラス製)上にフォトリソグラフィによりInSn複合酸化膜からなる下地電極を100 μ mの間隔で厚さ1 μ m、幅100 μ mに形成し、これらの下地電極を覆うように反応性DCスパッタリングで厚さ3 μ mのガラス層を形成した後、上記電子ピーム蒸着法により同一の成膜条件で厚さ7000オングスト

ロームのMgO膜を成膜することにより作られた。なお、MgO膜の成膜条件は、加速電圧が15KV、蒸着圧力が 1×10^2 Pa、蒸着距離が600mmであった。

【0025】先ず上記MgO膜の屈折率を測定した。MgO膜の屈折率は、He-Neレーザ(波長6238オングストローム)により、膜に対し1波長、2入射角(55、70)のエリプソ測定を行い、解析ソフトを用いて求めた。次に上記MgO膜の放電開始電圧を以下の方法で測定した。5種類のTEG基板をTEG基板のNe-5%Xeで500Torrの真空ベルジャー内に配置した加熱サンプル台に載せ、下地電極をパルス電配に接続し、TEG基板を熱電対で測定しながら一定の配置した、電源電圧を上昇して行き、放電を開始する電圧を測定した。パルス電源は0~300Vの範囲で電圧可変であって、周波数66Hzでパルス幅10μseにのパルスを発生するようになっている。MgO膜の屈折率、放電開始電圧を表3に示す。

【0026】 【表3】

	屈折率	放電開始電圧	成膜速度	スプラッシュ
		(V)	Å/分	の有無
実施例2	1,74	140	8200	なし
実施例4	1.73	138	8500	なし
実施例5	1.74	135	8400	なし
比較例2	1.65	156	_	少しあり
比較例3	1.68	164	2750	あり

【0027】表3から明らかなように、比較例2及び3では屈折率が1.65及び1.68であったのに対し、実施例2、4及び5では屈折率が1.7以上と向上した。また放電開始電圧は、実施例2、4及び5では比較例2、3と比べて10~20V程度低いことが判った。更に実施例の成膜速度は比較例の約3倍の値が得られた。これは電子ビームが当った時に、比較例3の単結晶MgOの破砕品では配向性があるが、実施例の多結晶MgOの機結体ペレットでは配向性がないために効率的な成膜が可能となったためである。なお

、実施例2、4及

び5を用いてMgO膜を成膜した基板をPDPに組み込んだときの耐スパッタ性も良好で駆動電圧も低下した。

【OO28】(d) MgO膜の膜厚分布

実施例2の焼結体ペレットと、比較例2の焼結体ペレットと比較例3の単結晶MgOの破砕品とを、上記と同様に電子ビーム蒸着法によりガラス基板に成膜した。このMgO膜の膜厚分布をHe—Neレーザ(6328オングストローム)のエリプソにより測定した。この結果を表4に示す。なお、表4において各部の膜厚をガラス基板中心の膜厚に対する比で示した。即ち、ガラス基板中心の膜厚を1.0とし、各部の膜厚はこれに対する比で示した。

[0029]

【表4】

	各部の MgO 膜厚/ガラス基板中心の MgO 膜厚				
ガラス基板中心からの距離(cm)	0	2	4	8	
実施例 2	1.00	0.98	0.95	0.96	
比較例 2	1.00	0.95	0.85	0.88	
比較例 3	1.00	0.95	0.90	0.78	

【0030】表4から明らかなように、実施例2の減少率 (バラツキ割合) は比較例2及び3より小さかった。 【0031】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、多結晶MgO蒸着材をMgO純度が99.90%以上、特に、カーボン量が30ppm以下であり、かつ相対密度が98%以上の多結晶MgOの烧結体ペレットから構成したので、この高純度かつ高密度の多結晶MgO蒸着材を用いてAC型PDP等のMgO膜を成膜すると、スプラッシュが少なく効率的に成膜でき、略均一な膜厚を有するMgO膜を得ることができる。この結果、MgO膜の成膜面積が大きくても、略均一に成膜することができるので、例えばMgO膜を成膜したガラス誘電体層をPDPに組み込んだ場合に、放電開始電圧や駆動電圧を低く一定にでき、PDPの電気的特性を向上できる。

【0032】また多結晶MgOの焼結体ペレットに含まれる、Si及びAlの不純物をそれぞれ元素濃度で15 Oppm以下に、Caの不純物を元素濃度で200pp m以下に、Feの不純物を元素濃度で50ppm以下に、Cr、V及びNiの不純物をそれぞれ元素濃度で10ppm以下に、Na及びKの不純物をそれぞれ元素濃度で20ppm以下に、Zrの不純物を元素濃度で150ppm以下にすれば、成膜されたMgO膜に含まれる不純物が極めて少なくなるので、このMgO膜の膜特性は向上する。

【0033】更に純度が99.90%以上で平均粒径が0.1~3 μ mのMgO粉末とパインダと有機溶媒とを混合して濃度が45~57重量%のスラリーを調整し、スラリーを噴霧乾燥して平均粒径が50~300 μ mの造粒粉末を得た後、この造粒粉末を所定の型に入れて所定の圧力で成形し、この成形体を所定の温度で焼結すれば、上記MgO純度が99.90%以上、特に、カーボン量が30 μ pm以下でありかつ相対密度が98%以上の多結晶MgOの焼結体ペレットからなる多結晶MgO 蒸着材を得ることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G030 AA03 AA04 AA07 AA08 AA17 AA22 AA27 AA29 AA36 AA37 AA45 AA60 CA01 GA28 GA29 4K029 AA09 BA43 BB08 BD00 DB05 DB17 5C040 GE07 KA04 KB08 KB19 KB30 MA24 MA26